

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 53.05

Лазерная спектроскопия высокого разрешения молекулы озона вблизи порога диссоциации

С.С. Васильченко¹, S. Kass², D. Mondelain², A. Campargue^{2*}

¹Институт оптики атмосферы и океана им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

²Université Grenoble Alpes, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire de Physique
140 Av. de la Physique, CS 47100 38058 Grenoble Cedex 9 – France

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.

Методом лазерной спектроскопии внутривибронного затухания зарегистрированы высокочувствительные спектры основного изотополога молекулы озона в спектральной области 7920–8670 см⁻¹ на пороге диссоциации и выше. Достигнута чувствительность по коэффициенту поглощения на уровне $2 \cdot 10^{-11}$ см⁻¹, которая позволила зарегистрировать комбинационные колебательно-вращательные полосы поглощения до десяти колебательных квантов в основном электронном состоянии. Измерены положения линий и интенсивности соответствующих переходов. Впервые наблюдались также горячие вибронные полосы изотополога ¹⁶O₃, образованные переходами с нижних колебательных уровней (100), (020) основного электронного состояния на возбужденное электронное состояние триплета ³A₂, которые позволят получить информацию о зависимости диссоциационного уширения спектральных линий от квантовых чисел.

Ключевые слова: озон, O₃ спектроскопия высокого разрешения, порог диссоциации; ozone, O₃, high resolution spectroscopy, dissociation threshold.

Озоновый слой в стратосфере играет важную роль в защите живых организмов от жесткого ультрафиолетового солнечного излучения [1, 2]. В нижних слоях тропосферы озон негативно влияет на качество воздуха, будучи токсичным компонентом городского смога. Контроль содержания озона в атмосфере попадает под действие Монреальского протокола, разработанного в 1985 г. с целью защиты озонового слоя. Образование и разрушение озона могут способствовать изменению климата, однако физические и химические процессы, вовлеченные в формирование и распад озона, еще недостаточно изучены. На протяжении многих лет это было мотивацией для многочисленных *in situ* и лабораторных исследований радиационных свойств и динамики озона на молекулярном уровне. Были обнаружены весьма необычные свойства, связанные с изотопическими аномалиями образования этой нестабильной молекулы [3, 4]. Такие аномалии еще не нашли своего полного объяснения [1, 5–10]. Для понимания процессов формирования и распада озона необходимы точные и полные экспериментальные данные по квантовым состояниям и вероятностям переходов вблизи порога диссоциации $D_0 = 8560$ см⁻¹ [11, 12]. От точности и полноты экспериментальных данных зависит корректность ин-

терпретации спутниковых измерений в условиях отсутствия локального термодинамического равновесия в разреженных верхних слоях атмосферы [13, 14] и моделирование реакций изотопического обмена [5, 15–18] с участием тяжелого кислорода и метастабильного озона.

Теоретические *ab initio* расчеты электронной структуры из первых принципов квантовой теории [19] предсказали особую форму поверхности потенциальной энергии [20, 21] в области переходных состояний между химически связанной молекулой озона и ее фрагментами. Была показана также возможность прецизионных расчетов интенсивностей спектральных полос [22–24], амплитуда которых очень быстро спадает при многоквантовом возбуждении колебательных мод.

В экспериментальных исследованиях молекулы озона большое количество работ (см. [25–28] и литературу в них) посвящено измерениям и анализу лабораторных инфракрасных спектров различных изотопических модификаций озона. Большая часть этих данных доступна через информационную систему Spectroscopy and Molecular Properties of Ozone (S&MPO) [29] (<http://smpo.iao.ru>; <http://smpo.univ-reims.fr>) и интернет-портал консорциума VAMDC [30]. Однако при высоких энергиях колебаний, близких к D_0 , измерения спектров озона требуют исключительной чувствительности регистрирующей аппаратуры и до настоящего времени не проводились.

Методы лазерной спектроскопии, в частности спектроскопия внутривибронного затухания (Cavity ring down spectroscopy, CRDS [31–33]),

* Семен Сергеевич Васильченко (vss544@gmail.com); Samir Kass (samir.kass@univ-grenoble-alpes.fr); Didier Mondelain (didier.mondelain@univ-grenoble-alpes.fr); Alain Campargue (Alain.Campargue@univ-grenoble-alpes.fr).

позволили существенно расширить спектральный диапазон высокочувствительных измерений вплоть до энергий $\sim 93\%$ от порога диссоциации.

Цель настоящей работы — первая экспериментальная регистрация спектров озона высокого разрешения в диапазоне $7920\text{--}8670\text{ см}^{-1}$, включающем порог диссоциации.

1. Описание эксперимента

Основа нашего CRDS-спектрометра — высокодобротный оптический резонатор (ВР), корпус которого изготовлен из электрополированной нержавеющей стальной трубки длиной 142 см и внутренним диаметром 11 мм. Сам резонатор образован двумя высокоотражающими зеркалами (коэффициент отражения выше 99,99%). Одно из зеркал крепится к оправе через пьезоэлемент, который позволяет модулировать длину ВР. Чтобы минимизировать температурный градиент, кювета была покрыта теплоизоляционной пеной и заключена в корпус из оргстекла. Температура кюветы и давление газа в ней непрерывно считывались аналоговым температурным датчиком (TSic 501, IST-AG, погрешность $\pm 0,1\text{ К}$) и емкостным датчиком давления (MKS Baratron, диапазон измерений 1000 торр, погрешность 0,15%) соответственно. В течение многих дней регистрации серий спектров температура менялась в диапазоне $293,8\text{--}294,1\text{ К}$.

Экспериментальная установка, использованная в исследовании, подробно описана в [34, 35] с той лишь разницей, что в этом эксперименте не использовалась гребенка фемтосекундного лазера для контроля частоты лазера. Излучение диодного лазера с внешним резонатором разделяется оптоволоконным светоделителем (90/10): 10% излучения направляется в измеритель длины волны HighFinesse WSU с разрешением 5 МГц и частотой измерений до 400 Гц, а оставшиеся 90% проходят через акустооптический модулятор (АОМ) и заводятся в ВР. Чтобы получить резонанс между продольной модой резонатора и лазерным излучением, выходное зеркало резонатора расположено на трубчатом пьезоэлементе, на который подается пилообразное напряжение. На выходе резонатора излучение фокусируется на лавинный InGaAs-фотоприемник. При возникновении резонанса между продольной модой резонатора и лазерным излучением АОМ прерывает ввод излучения в ВР для регистрации экспоненциального затухания.

Временная характеристика потерь в резонаторе τ , с, на определенной частоте излучения лазера получается путем усреднения результатов подгонки для нескольких десятков затуханий — это дает одну точку спектра. Затем коэффициент поглощения $\alpha(\nu)$, см^{-1} , вычисляется из полученной временной характеристики по формуле

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c\tau} - \frac{1}{c\tau_0},$$

где c — скорость света; τ_0 — время затухания в пустом резонаторе, которое зависит от коэффициента

отражения зеркал, дифракционных потерь, рассеяния и т.д.

В настоящем исследовании в качестве источника излучения используется перестраиваемый диодный лазер с внешним резонатором (DL pro 1200 производства Toptica), охватывающий спектральный диапазон $7920\text{--}8700\text{ см}^{-1}$. Грубая перестройка лазера обеспечивается вращением дифракционной решетки резонатора, точная — напряжением на пьезоэлементе дифракционной решетки внешнего резонатора (V_{PZT}) либо током лазерного диода (I_{LD}). Изменяя I_{LD} , можно получить точную перестройку, без скачков моды, в диапазоне $\sim 1,2\text{ см}^{-1}$. Для этого вращением дифракционной решетки выполняется грубая установка частоты, а затем в автоматическом режиме выполняется поиск оптимального V_{PZT} , при котором сканирование диапазона I_{LD} проходит в одномодовом режиме и не дает скачков моды.

Таким образом, широкополосные спектры получаются путем объединения серий перекрывающихся отдельных узких спектров. Мгновенная частота лазера и необработанные сигналы измерителя длины волны типа Физо использовались в качестве критериев отсутствия скачков мод и одномодового излучения соответственно. После определения оптимального напряжения V_{PZT} перестройка частоты лазера проводится пошаговым изменением I_{LD} . Для каждой точки спектра было получено и усреднено по 80 затуханий. Скорость сканирования — 1 шаг/с, каждый шаг тока соответствует спектральному шагу в $0,002\text{ см}^{-1}$ ($\sim 60\text{ МГц}$). Для сравнения — доплеровская полуширина на полувысоте (HWHM) линии — около $7 \cdot 10^{-3}\text{ см}^{-1}$ (220 МГц), а ширина линии излучения лазера — 150 кГц при времени накопления 1 мс. Для записи спектрального интервала шириной 5 см^{-1} требуется $\sim 1\text{ ч}$. В целом записанный спектр охватывает интервал $7920\text{--}8696\text{ см}^{-1}$.

2. Получение озона

Синтез озона проводился воздействием на кислород тихого разряда (12 кВ, 400 Гц) при температуре жидкого азота 77 К. Озонатор, устройство которого описано в [36], позволяет осуществлять практически полное превращение кислорода в озон за несколько минут. Кювета спектрометра из нержавеющей стали и стеклянный озонатор заполнялись кислородом (AlphaGaz2 производства Air Liquide, чистота 99,9995%) до давления $P_0 = 40$ торр при комнатной температуре. Затем озонатор погружался в сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом, и включался разряд. В результате преобразования кислорода в озон $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ общее давление в системе плавно снижалось в течение нескольких минут, озон при этом замерзал в колбе озонатора. При остаточном давлении 0,4 торр разряд выключался. После удаления сосуда Дьюара озон испарялся, устанавливалось давление чистого озона в системе, близкое к $(2/3)P_0 \approx 26$ торр.

Количественную оценку распада озона можно получить из скорости увеличения общего давления в системе. Предполагая, что в результате реакции $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ увеличение общего давления на 1 торр соответствует уменьшению парциального давления озона на 2 торр, парциальное давление озона может быть получено из общего давления P , измеренного в каждой спектральной точке. Таким образом, $P_{\text{O}_3} = 2(P_0 - P)$. Так, например, в течение 20 ч регистрации спектров парциальное давление озона линейно уменьшалось с 24,1 до 16,1 торр со скоростью 0,4 торр/ч. В дальнейшем при обработке все спектры нормировались на давление озона, равное 10 торр.

3. Экспериментальные спектры

Общий обзор спектров поглощения озона, зарегистрированных в диапазоне $7920\text{--}8670\text{ см}^{-1}$, приведен на рис. 1. Их анализ показал, что поглощение в этом интервале частот вызвано тремя типами переходов.

1. Колебательно-вращательные полосы, интенсивность которых быстро убывает при приближении к порогу диссоциации (8560 см^{-1}) [11, 12]. Пример таких переходов приведен на панели 1.

2. «Горячие» вибронные полосы, соответствующие переходам с возбужденных колебательных уровней основного электронного состояния 1X_1 на триплет 3A_2 (панель 2). Холодные вибронные переходы $^1X_1 \rightarrow ^3A_2$, находящиеся выше 9500 см^{-1} , известны в литературе как полосы Вульфа [38–41].

3. Доминирующие в спектре линии примесных газов (H_2O , CO_2 , O_2 , HF), которые усложняют исследование поглощения озона.

На верхней левой панели рис. 1 видно, что преобладающее поглощение вызвано примесями H_2O и CO_2 . Примеси появляются в результате химических реакций озона с компонентами кюветы и десорбции со стенок полости; кроме того, их давление увеличивалось во время регистрации. Среднее давление примесей составляло 100,11 и 0,026 торр для CO_2 и H_2O . Параметры линий примесных газов определялись по базам спектроскопических данных [42, 43]

Чтобы выделить из общего спектра поглощение озона, необходимо удалить линии примесей. На верхней панели рис. 2 наложены зарегистрированный спектр (черная линия) и результат подгонки сильных линий примесей профилем Фойгта (пунктирная линия). На средней панели представлен результирующий спектр поглощения озона, полученный путем вычитания подогнанного спектра примесей из записанного. Важно отметить, что чувствительность прибора по коэффициенту поглощения составляет $2 \cdot 10^{-11}\text{ см}^{-1}$, следовательно, остаточный спектр записан с отношением сигнал/шум = 300. Таким образом, линия спектра на нижней панели не является шумом, а представляет собой сложный спектр поглощения озона, состоящий из множества слабых перекрывающихся друг друга линий.

Пример одного из записанных спектров в диапазоне 7944 см^{-1} приведен на рис. 3. Тонкой черной кривой показан экспериментальный спектр, полужирной – коэффициент поглощения, смоделированный на основе экспериментальных положений и интенсивностей идентифицированных колебательно-вращательных линий озона полосы $\nu_1 + 6\nu_2 + 3\nu_3$ (предварительный список измеренных линий приведен в Приложении –

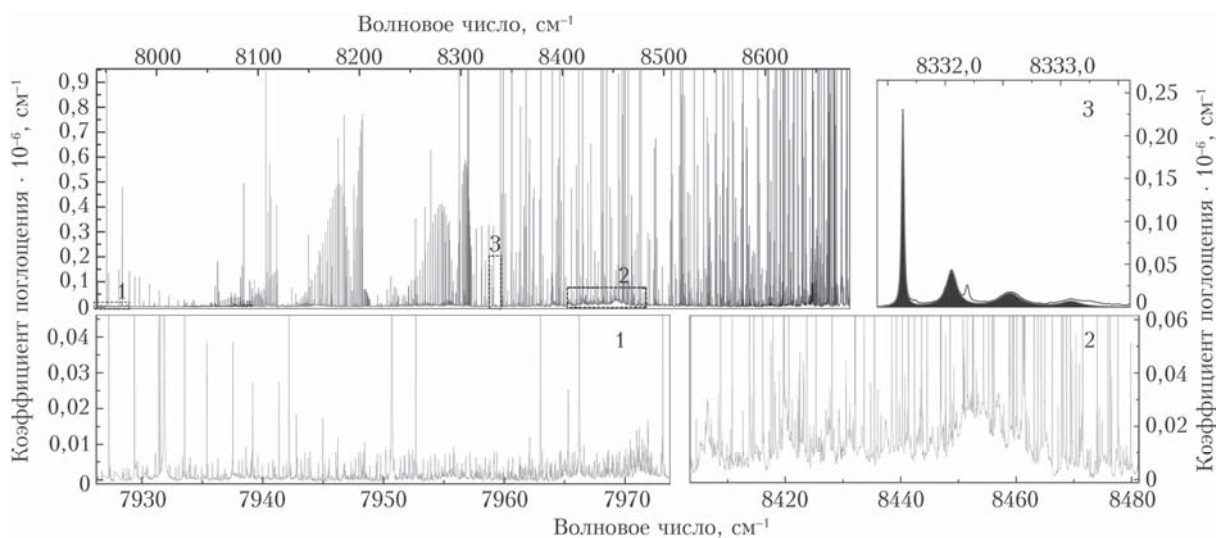


Рис. 1. Левая верхняя панель: зарегистрированные спектры поглощения озона в диапазоне $7930\text{--}8670\text{ см}^{-1}$, нормированные на $P_{\text{O}_3} = 10$ торр. Разными цветами обозначены отдельные серии регистраций (цветную версию рисунка см. <https://ao.iao.ru/ru/content>). Основное поглощение обусловлено сильными полосами примесных газов в кювете (главным образом H_2O и CO_2). Поглощение озона лежит под поглощением примесей (панели 1–3). Панель 1: Колебательно-вращательные переходы; панель 2: голова вибронной полосы горячих электронных переходов $^3A_2(000)\text{--}^1X_1(100)$; панель 3: пример зависимости диссоциационного уширения спектральных линий озона в сериях вибронных переходов [37]

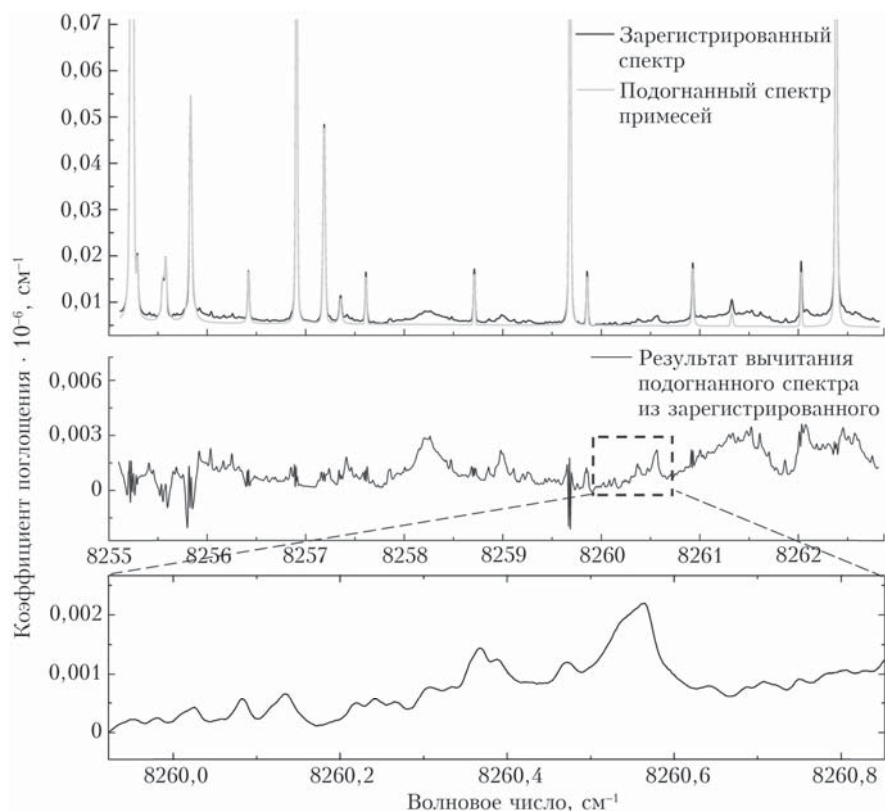


Рис. 2. Пример фильтрации примесей в зарегистрированном спектре озона

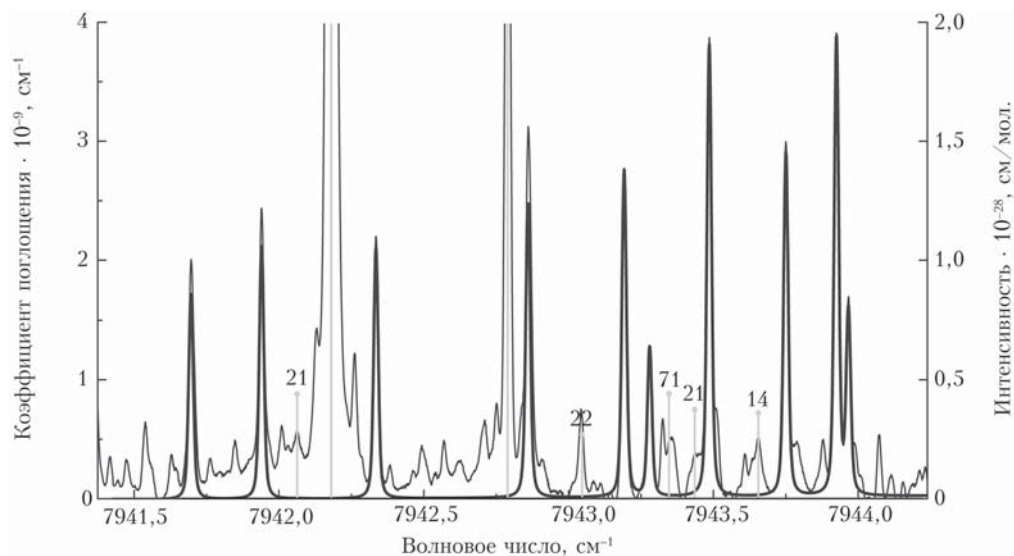


Рис. 3. Экспериментальный спектр (тонкая черная кривая); коэффициент поглощения, смоделированный на основе экспериментальных положений и интенсивностей идентифицированных колебательно-вращательных линий озона [44] (полужирная черная кривая); линии примесных газов [42] (серая кривая)

<https://ao.iao.ru/auxiliary/34-05-01/Supplementary%20data.txt>), серой — линии поглощения примесных газов согласно базе данных HITRAN2016 [42]. Теоретический анализ наших спектров в этом диапазоне не опубликован в [44].

Результаты и обсуждение

В ходе экспериментов получены следующие результаты.

1. Показано, что метод спектроскопии внутрирезонаторного затухания обеспечивает достаточную чувствительность для записи чрезвычайно слабых высоких обертонов и комбинированных полос озона в приближении к порогу диссоциации. Впервые идентифицированы две полосы поглощения озона $\nu_1 + 6\nu_2 + 3\nu_3$ и $6\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, соответствующие переходам в высоковозбужденные состояния с восемью и десятью колебательными квантами в диапазоне $7920\text{--}8000\text{ см}^{-1}$ [44]. Экспериментальный список

линий приведен в Приложении. Теоретический анализ и спектроскопические параметры полос опубликованы в [44]. Получено экспериментальное подтверждение конкретной формы потенциала (отсутствие активационного барьера на пути минимальной энергии в направлении диссоциации) [19, 21, 45]. Вариационные *ab initio* предсказания работ [19, 46] для центров полос оказываются на порядок точнее, чем в [20, 47, 48].

2. Впервые наблюдались горячие вибронные полосы изотополога $^{16}\text{O}_3$, образованные переходами с нижних колебательных уровней (100), (020) основного электронного состояния на возбужденное электронное состояние триплета 3A_2 . Произведена идентификация восьмидесяти вибронных переходов с учетом спин-орбитальных расщеплений триплета. Показано, что самой интенсивной горячей полосой является $^3A_2(000)-X^1A_1(100)$ и следующей по интенсивности — $^3A_2(000)-X^1A_1(020)$. Исследована зависимость диссоциационных ширин линий от квантовых чисел (см. рис. 1, панель 3).

3. Диффузные спектры горячих вибронных полос дают информацию о «развалных» состояниях возбужденного триплета 3A_2 с конечным временем жизни, которые могут вступать в сильное резонансное взаимодействие с метастабильными уровнями, расположенными в континууме основного электронного состояния [49]. Проведены первые точные измерения диссоциационных ширин наблюдаемых горячих вибронных переходов, которые позволяют определить времена жизни уровней триплета 3A_2 . Этому посвящена отдельная работа [37].

4. Анализ колебательной динамики при идентификации квантовых состояний, соответствующих наблюдаемым полосам $^{16}\text{O}_3$ $v_1 + 6v_2 + 3v_3$ и $6v_1 + v_2 + v_3$ в диапазоне 7920–8000 cm^{-1} , позволил впервые найти экспериментальные подтверждения [44] проявления взаимодействия между тремя потенциальными ямами, возникающими вследствие эффекта Яна–Теллера [50] и теоретически предсказанными в работе [46].

В перспективе необходим анализ спектров в более высокочастотном диапазоне. В экспериментальном плане сложность такого анализа связана с понижением интенсивностей колебательно-вращательных переходов и высокой плотностью перекрывающихся линий при приближении к порогу диссоциации, а также с наложением широких диффузных структур вибронных полос. В контексте развития теории спектров озона в этой области энергий ряд сложностей связан с корреляциями и неоднозначностями параметров эффективных моделей [51], а также большими амплитудами изгибных колебаний, требующими специфических методов для достижения сходимости расчетов [52–54]. Три идентичные потенциальные ямы, возникающие вследствие эффекта Яна–Теллера, приводят к колебательному вырождению в соответствии с полной группой молекулярной симметрии $D_{3h}(M)$. Учет перестановочной симметрии, как в случае молекул

с тремя одинаковыми атомами [55, 56], ставит задачу разработки качественно иного подхода [46] по сравнению с традиционными моделями молекул типа асимметричного волчка [57, 58]. Может потребоваться учет отклонений от приближения Борна–Оппенгеймера [59–61] и исследование новых колебательных мод и их бифуркаций [46, 62], которые могут рождаться при высоких энергиях и под влиянием потенциалов взаимодействия озона [63] с партнерами по столкновениям. Необходимо также расширение *ab initio* расчетов интенсивностей линий, которые на данный момент ограничены полосами в основных электронных состояниях с $\Delta V = 6$ [22–24] с возможным развитием альтернативных вариационных методов, как для других атмосферных молекул [64, 65].

В дальнейшем планируется измерение параметров полных списков линий отдельно для электронных и колебательных полос и их теоретическая интерпретация.

Данное научное исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-12-00171).

Группа LiPhy выражает благодарность программе российско-французского сотрудничества LIA SAMIA.

1. Fabian P., Dameris M. Ozone in the Atmosphere: Basic Principles, Natural and Human Impacts. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2014. 137 p. DOI: 10.1007/978-3-642-54099-8.
2. Hu L., Jacob D.J., Liu X., Zhang Y., Zhang L., Kim P.S., Sulprizio M.P., Yantosca R.M. Global budget of tropospheric ozone: Evaluating recent model advances with satellite (OMI), aircraft (IAGOS), and ozonesonde observations // Atmos. Environ. 2017. V. 167. P. 323–334. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.08.036.
3. Krankowsky D., Mauersberger K. Heavy ozone – a difficult puzzle to solve // Science. 1996. V. 274, N 5291. P. 1324–1325. DOI: 10.1126/science.274.5291.1324.
4. Yi Qin Gao, Marcus R.A. Strange and unconventional isotope effects in ozone formation // Science. 2001. V. 293, N 5528. P. 259–263. DOI: 10.1126/science.1058528.
5. Schinke R., Grebenshchikov S.Y., Ivanov M.V., Fleurat-Lessard P. Dynamical studies of the ozone isotope effect: A status report // Ann. Rev. Phys. Chem. 2006. V. 57, N 1. P. 625–661. DOI: 10.1146/annurev.physchem.57.032905.104542.
6. Charlo D., Clary D.C. Quantum-mechanical calculations on pressure and temperature dependence of three-body recombination reactions: Application to ozone formation rates // J. Chem. Phys. 2004. V. 120, N 6. P. 2700–2707. DOI: 10.1063/1.1635361.
7. Xie T., Bowman J.M. Quantum inelastic scattering study of isotope effects in ozone stabilization dynamics // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 412, N 1–3. P. 131–134. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.06.111.
8. Lu Q.B. Correlation between cosmic rays and ozone depletion // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102, N 11. P. 118501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.118501.
9. Feilberg K.L., Wiegel A.A., Boering K.A. Probing the unusual isotope effects in ozone formation: Bath gas and pressure dependence of the non-mass-dependent isotope enrichments in ozone // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 556. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.10.038.

10. Marcus R.A. Theory of mass-independent fractionation of isotopes, phase space accessibility, and a role of isotopic symmetry // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2013. V. 110, N 44. P. 17703–17707. DOI: 10.1073/pnas.1213080110.
11. Ruscic B. Unpublished results obtained from active thermochemical tables (ATcT) based on the Core (Argonne), Thermochemical Network version 1.110 2010. URL: <https://atct.anl.gov/Thermochemical%20Data/version%20Alpha%201.110/> (last access: 29.02.2021).
12. Holka F., Szalay P.G., Müller T., Tyuterev V.G. Toward an improved ground state potential energy surface of ozone // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114, N 36. P. 9927–9935. DOI: 10.1021/jp104182q.
13. Kaufmann M., Gil-López S., Lypez-Puertas M., Funke B., García-Comas M., Glatthor N., Grabowski U., Hopfner M., Stiller G.P., von Clarmann T., Koukoulis M.E., Hoffmann L., Riese M. Vibrationally excited ozone in the middle atmosphere // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2006. V. 68, N 2. P. 202–212. DOI: 10.1016/j.jastp.2005.10.006.
14. Feofilov A.G., Kutepov A.A. Infrared radiation in the mesosphere and lower thermosphere: Energetic effects and remote sensing // Surv. Geophys. 2012. V. 33, N 6. P. 1231–1280. DOI: 10.1007/s10712-012-9204-0.
15. Anderson S.M., Klein F.S., Kaufman F. Kinetics of the isotope exchange reaction of ^{18}O with NO and O_2 at 298 K // J. Chem. Phys. 1985. V. 83, N 4. P. 1648–1656. DOI: 10.1063/1.449402.
16. Janssen C., Guenther J., Krankowsky D., Mauersberger K. Temperature dependence of ozone rate coefficients and isotopologue fractionation in ^{16}O – ^{18}O oxygen mixtures // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 367, N 1–2. P. 34–38. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)01665-2.
17. Guillon G., Honvault P., Kochanov R., Tyuterev V. First-principles computed rate constant for the $\text{O} + \text{O}_2$ isotopic exchange reaction now matches experiment // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9, N 8. P. 1931–1936. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b00661.
18. Yuen C.H., Lapierre D., Gatti F., Kokoouline V., Tyuterev V.G. The role of ozone vibrational resonances in the isotope exchange reaction $^{16}\text{O}^{16}\text{O} + ^{18}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$: The time-dependent picture // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123, N 36. P. 7733–7743. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b06139.
19. Tyuterev V.G., Kochanov R.V., Tashkun S.A., Holka F., Szalay P.G. New analytical model for the ozone electronic ground state potential surface and accurate ab initio vibrational predictions at high energy range // J. Chem. Phys. 2013. V. 139, N 13. P. 134307. DOI: 10.1063/1.4821638.
20. Dawes R., Lolur P., Li A., Jiang B., Guo H. Communication: An accurate global potential energy surface for the ground electronic state of ozone // J. Chem. Phys. 2013. V. 139, N 20. P. 201103. DOI: 10.1063/1.4837175.
21. Tyuterev V.G., Kochanov R., Campargue A., Kassi S., Mondelain D., Barbe A., Starikova E., De Backer M.R., Szalay P.G., Tashkun S. Does the “reef structure” at the ozone transition state towards the dissociation exist? New insight from calculations and ultrasensitive spectroscopy experiments // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113, N 14. P. 143002.
22. Tyuterev V.G., Barbe A., Jacquemart D., Janssen C., Mikhailenko S.N., Starikova E.N. Ab initio predictions and laboratory validation for consistent ozone intensities in the MW, 10 and 5 μm ranges // J. Chem. Phys. 2019. V. 150, N 18. P. 184303. DOI: 10.1063/1.5089134.
23. Tyuterev V.G., Kochanov R.V., Tashkun S.A. Accurate ab initio dipole moment surfaces of ozone: First principle intensity predictions for rotationally resolved spectra in a large range of overtone and combination bands // J. Chem. Phys. 2017. V. 146, N 6. P. 064304. DOI: 10.1063/1.4973977.
24. Tyuterev V.G., Barbe A., Mikhailenko S.N., Starikova E.S., Babikov Yu.L. Towards the intensity consistency of the ozone bands in the infrared range: Ab initio corrections to the S&MPO database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021.
25. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., De Backer M.R., Tyuterev V.G., Mondelain D., Kassi S., Campargue A., Janssen C., Tashkun S., Kochanov R., Gamaiche R., Orphal J. Ozone spectroscopy in the electronic ground state: High-resolution spectra analyses and update of line parameters since 2003 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 172–190. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.06.007.
26. Starikova E., Barbe A., Tyuterev V.G. The ν_3 bands of $^{17}\text{O}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$ ozone isotopomers // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 232. P. 87–92. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.05.002.
27. Starikova E., Barbe A., De Backer M.R., Tyuterev V. Analysis of thirteen absorption bands of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ozone isotopomer in the 950–3500 cm^{-1} infrared spectral range // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 257. P. 107364. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107364.
28. Mikhailenko S., Barbe A. High resolution infrared spectrum of $^{16}\text{O}_3$: The 3600–4300 cm^{-1} range reinvestigated // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 244. P. 106823. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106823.
29. Babikov Y.L., Mikhailenko S.N., Barbe A., Tyuterev V.G. S&MPO – An information system for ozone spectroscopy on the WEB // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 145. P. 169–196. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.04.024.
30. Albert D., Antony B.K., Ba Y.A., Babikov Y.L., Bollard P., Boudon V., Delahaye F., Del Zanna G., Dimitrijević M.S., Drouin B.J., Dubernet M.-L., Duensing F., Emoto M., Endres C.P., Fazliev A.Z., Glorian J.-M., Gordon I.E., Gratier P., Hill C., Jevremović D., Joblin C., Kwon D.-H., Kochanov R.V., Krishnakumar E., Leto G., Loboda P.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Marinković B.P., Markwick A., Marquart T., Mason N.J., Mendoza C., Millar T.J., Moreau N., Morozov S.V., Möller T., Müller H.S.P., Mulas G., Murakami I., Pakhomov Y., Palmeri P., Penguen J., Perevalov V.I., Piskunov N., Postler J., Privezentsev A.I., Quinet P., Ralchenko Y., Rhee Y.-J., Richard C., Rixon G., Rothman L.S., Roueff E., Ryabchikova T., Sahal-Bréchet S., Scheier P., Schilke P., Schlemmer S., Smith K.W., Schmitt B., Skobelev I.Y., Srecković V.A., Stempels E., Tashkun S.A., Tennyson J., Tyuterev V.G., Vastel C., Vujčić V., Wakelam V., Walton N.A., Zeppen C., Zwiölf C.M. A Decade with VAMDC: Results and ambitions // Atoms. 2020. V. 8, N 4. P. 76. DOI: 10.3390/atoms8040076.
31. Campargue A., Kassi S., Romanini D., Barbe A., De Backer-Barilly M.R., Tyuterev V.G. CW-cavity ring down spectroscopy of the ozone molecule in the 6625–6830 cm^{-1} region // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 240, N 1. P. 1–13. DOI: 10.1016/j.jms.2006.07.010.
32. Campargue A., Barbe A., De Backer-Barilly M.R., Tyuterev V.G., Kassi S. The near infrared spectrum of ozone by CW-cavity ring down spectroscopy between 5850 and 7000 cm^{-1} : New observations and exhaustive

- review // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10, N 20. P. 2925–2946. DOI: 10.1039/b719773j.
33. *Campargue A., Kassi S., Mondelain D., Barbe A., Starikova E., De Backer M.R., Tyuterev V.G.* Detection and analysis of three highly excited vibrational bands of $^{16}\text{O}_3$ by CW-CRDS near the dissociation threshold // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2015. V. 152. P. 84–93. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.10.019.
 34. *Konefal M., Kassi S., Mondelain D., Campargue A.* High sensitivity spectroscopy of the O_2 band at $1.27 \mu\text{m}$: (I) pure O_2 line parameters above 7920 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2020. V. 241. P. 106653. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106653.
 35. *Kassi S., Campargue A.* Cavity ring down spectroscopy with $5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ sensitivity // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137, N 23. P. 234201. DOI: 10.1063/1.4769974.
 36. *Griggs M.* Absorption coefficients of ozone in the ultraviolet and visible regions // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49, N 2. P. 857–859. DOI: 10.1063/1.1670152.
 37. *Vasilchenko S., Mondelain D., Kassi S., Campargue A.* Predissociation and pressure dependence in the low frequency far wing of the Wulf absorption band of ozone near $1.2 \mu\text{m}$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021 (в печати).
 38. *Anderson S.M., Mauersberger K.* Ozone absorption spectroscopy in search of low-lying electronic states // *J. Geophys. Res.* 1995. V. 100, N D2. P. 3033. DOI: 10.1029/94JD03003.
 39. *Abel B., Charvát A., Deppe S.F.* Lifetimes of the lowest triplet state of ozone by intracavity laser absorption spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 277, N 4. P. 347–355. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00893-2.
 40. *Grebenschikov S.Y., Qu Z.W., Zhu H., Schinke R.* New theoretical investigations of the photodissociation of ozone in the Hartley, Huggins, Chappuis, and Wulf bands // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9, N 17. P. 2044–2064. DOI: 10.1039/b701020f.
 41. *Bowier A.J., Wannous G., Churassy S., Bacis R., Brion J., Malicet J., Judge R.H.* Spectroscopy and predissociation of the $3A_2$ electronic state of ozone $^{16}\text{O}_3$ and $^{18}\text{O}_3$ by high resolution Fourier transform spectrometry // *Spectrochim. Acta A.* 2001. V. 57, N 3. P. 561–579. DOI: 10.1016/S1386-1425(00)00409-1.
 42. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Auwera J. V., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J.* The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 3–69. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.
 43. *Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N.A., Chédin A., Crépeau L., Boutammine C., Bouhdaoui A., Crevoisier C., Capelle V., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Chris Benner D., Boudon V., Brown L.R., Buldyreva J., Campargue A., Couderc L.H., Devi V.M., Down M.J., Drouin B.J., Fayt A., Fittschen C., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hill C., Hodnebrog Ø., Hu S.-M., Jacquemart D., Jolly A., Jiménez E., Lavrentieva N.N., Liu A.-W., Lodi L., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A., Nielsen C.J., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Polovtseva E., Predoi-Cross A., Rotger M., Ruth A.A., Yu S.S., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Tyuterev V.G., Vander Auwera J., Voronin B.A., Makie A.* The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database // *J. Mol. Spectrosc.* 2016. V. 327. P. 31–72. DOI: 10.1016/j.jms.2016.06.007.
 44. *Vasilchenko S., Barbe A., Starikova E., Kassi S., Mondelain D., Campargue A., Tyuterev V.* Detection and assignment of ozone bands near 95% of the dissociation threshold: Ultrasensitive experiments for probing potential energy function and vibrational dynamics // *Phys. Rev. A* 2020. V. 102, N 5. P. 052804. DOI: 10.1103/PhysRevA.102.052804.
 45. *Dawes R., Lolur P., Ma J., Guo H.* Communication: Highly accurate ozone formation potential and implications for kinetics // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135, N 8. P. 081102. DOI: 10.1063/1.3632055.
 46. *Kokoouline V., Lapierre D., Alijah A., Tyuterev V.* Localized and delocalized bound states of the main isotopologue $^{48}\text{O}_3$ and of ^{18}O -enriched $^{50}\text{O}_3$ isotopomers of the ozone molecule near the dissociation threshold // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22, N 28. P. 15885–15899. DOI: 10.1039/d0cp02177f.
 47. *Teplukhin A., Babikov D.* A full-dimensional model of ozone forming reaction: The absolute value of the recombination rate coefficient, its pressure and temperature dependencies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18, N 28. P. 19194–19206. DOI: 10.1039/c6cp02224c.
 48. *Ndengué S., Dawes R., Wang X.G., Carrington T., Sun Z., Guo H.* Calculated vibrational states of ozone up to dissociation // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144, N 7. P. 74302. DOI: 10.1063/1.4941559.
 49. *Lapierre D., Alijah A., Kochanov R., Kokoouline V., Tyuterev V.* Lifetimes and wave functions of ozone metastable vibrational states near the dissociation limit in a full-symmetry approach // *Phys. Rev. A.* 2016. V. 94, N 4. P. 042514. DOI: 10.1103/PhysRevA.94.042514.
 50. *Alijah A., Lapierre D., Tyuterev V.* Non-adiabatic coupling in the ozone molecule // *Mol. Phys.* 2018. V. 116, N 19–20. P. 2660–2670. DOI: 10.1080/00268976.2018.1473650.
 51. *Perevalov V.I., Tyuterev V.G.* Reduction of the centrifugal distortion Hamiltonian of asymmetric top molecules in the case of accidental resonances: Two interacting states. Lower-order terms // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 96, N 1. P. 56–76. DOI: 10.1016/0022-2852(82)90214-4.
 52. *Starikov V.I., Tashkun S.A., Tyuterev V.G.* Description of vibration-rotation energies of nonrigid triatomic molecules using the generating function method. Bending states and second triad of water // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 151, N 1. P. 130–147. DOI: 10.1016/0022-2852(92)90010-L.
 53. *Mellau G., Mikhailenko S.N., Starikova E.N., Tashkun S.A., Over H., Tyuterev V.G.* Rotational levels of the (000) and (010) states of D_2^{16}O from hot emission spectra in the $320\text{--}860 \text{ cm}^{-1}$ region // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 224, N 1. P. 32–60. DOI: 10.1016/j.jms.2003.12.005.
 54. *Mikhailenko S.N., Tyuterev V.G., Starikov V.I., Albert K.K., Winnewisser B.P., Winnewisser M., Mellau G., Camy-Peyret C., Lanquetin R., Flaud J.M., Brault J.W.* Water spectra in the region 4200--

- 6250 cm⁻¹, extended analysis of $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, and $^3\nu_2$ bands and confirmation of highly excited states from flame spectra and from atmospheric long-path observations // *J. Mol. Spectrosc.* 2002. V. 213, N 2. P. 91–121. DOI: 10.1006/jmsp.2002.8558.
55. Nikitin A., Champion J.P., Tyuterev V.G., Brown L.R., Mellau G., Lock M. The infrared spectrum of CH₃D between 900 and 3200 cm⁻¹: Extended assignment and modeling // *J. Mol. Struct.* 2000. V. 517–518. P. 1–24. DOI: 10.1016/S0022-2860(99)00235-5.
 56. Nikitin A., Brown L.R., Féjard L., Champion J.P., Tyuterev V.G. Analysis of the CH₃D nonad from 2000 to 3300 cm⁻¹ // *J. Mol. Spectrosc.* 2002. V. 216, N 2. P. 225–251. DOI: 10.1006/jmsp.2002.8566.
 57. Watson J.K.G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46, N 5. P. 1935–1949. DOI: 10.1063/1.1840957.
 58. Flaud J.M., Bacis R. The ozone molecule: Infrared and microwave spectroscopy // *Spectrochim. Acta A.* 1998. V. 54, N 1. P. 3–16. DOI: 10.1016/S1386-1425(97)00214-X.
 59. Rosmus P., Palmieri P., Schinke R. The asymptotic region of the potential energy surfaces relevant for the O(₃P) + O₂(X₃Σ_g-) ⇌ O₃ reaction // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117, N 10. P. 4871–4877. DOI: 10.1063/1.1491396.
 60. Holka F., Szalay P.G., Fremont J., Rey M., Peterson K.A., Tyuterev V.G. Accurate ab initio determination of the adiabatic potential energy function and the Born–Oppenheimer breakdown corrections for the electronic ground state of LiH isotopologues // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134, N 9. P. 94306. DOI: 10.1063/1.3555758.
 61. Tajti A., Szalay P.G., Kochanov R., Tyuterev V.G. Diagonal Born–Oppenheimer corrections to the ground electronic state potential energy surfaces of ozone: Improvement of ab initio vibrational band centers for the ¹⁶O₃, ¹⁷O₃ and ¹⁸O₃ isotopologues // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22, N 42. P. 24257–24269. DOI: 10.1039/d0cp02457k.
 62. Egorov O.V., Mauguiere F., Tyuterev V.G. Periodic orbits and bifurcations of the vibrational modes of the ozone molecule at high energies // *Russ. Phys. J.* 2020. V. 62, N 10. P. 1917–1925. DOI: 10.1007/s11182-020-01923-w.
 63. Egorov O.V., Tretyakov A.K. Comparative analysis of the interaction potentials of the ozone molecule with atoms of noble gases: O₃–Ar and O₃–He complexes // *Russ. Phys. J.* 2020. V. 63, N 4. P. 607–615. DOI: 10.1007/s11182-020-02076-6.
 64. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. First principles intensity calculations of the methane rovibrational spectra in the infrared up to 9300 cm⁻¹ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15, N 25. P. 10049–10061. DOI: 10.1039/c3cp50275a.
 65. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. Theoretical hot methane line lists up to T = 2000 K for astrophysical applications // *Astrophys. J.* 2014. V. 789, N 1. P. 2. DOI: 10.1088/0004-637X/789/1/2.

S.S. Vasilchenko, S. Kass, D. Mondelain, A. Campargue. High resolution laser spectroscopy of the ozone molecule at the dissociation threshold.

High sensitivity spectra of the main ozone isotopologue were recorded using a cavity ring-down spectrometer in the region 7920–8670 cm⁻¹ covering the range up to the dissociation threshold and above. The sensitivity on the order 2 · 10⁻¹¹ cm⁻¹ was achieved. This makes it possible to detect high energy combination bands up to ten vibrational quanta in the electronic ground state. Line positions and intensities are measured for these bands. Vibronic hot bands of the ¹⁶O₃ borned by transitions from the (100) and (020) electronic ground state levels to the excited ³A₂ triplet state were recorded for the first time providing new information about the dependence of predissociation broadening on rotational quantum numbers.